

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017404

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-019876
Filing date: 28 January 2004 (28.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.1.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 8 日
Date of Application:

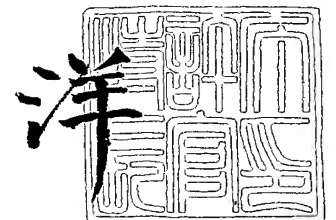
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 9 8 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 9 8 7 6]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 9 3 0 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000338601
【提出日】 平成16年 1月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 37/02
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場
 内
 【氏名】 坂元 広治
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
 【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005337
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

非酸化物セラミック部材同士または非酸化物セラミック部材と金属部材の接合体において、該接合体は液相線温度 1200℃以下の金属成分を主成分とし、V, Ti, Zr, Hf の少なくとも 1 種類以上を活性金属として含有したろう材を介して接合しており、かつ上記ろう材と非酸化物セラミック部材との反応層における上記活性金属の酸化物の割合が 5 ～ 90 原子%の範囲内であることを特徴とする活性金属を含むろう材を用いた接合体。

【請求項 2】

上記反応層における活性金属として上記酸化物以外に窒化物、珪化物、炭化物の少なくとも 1 種類以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の活性金属を含むろう材を用いた接合体。

【請求項 3】

上記ろう材の主成分が Ni 系、Au-Ni 系、Ag-Cu 系、Ag-Cu-In 系、Au-Cu 系のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の活性金属を含むろう材を用いた接合体。

【請求項 4】

上記非酸化物セラミック部材とろう材の間の接合界面から深さ 0.1 μm の範囲における反応層の活性金属の酸化物の割合が 0.5 ～ 90 原子%の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の活性金属を含むろう材を用いた接合体。

【請求項 5】

上記活性金属の単体または水素化合物を粒径 0.5 ～ 100 μm の範囲で含有した金属ペーストを塗布し、真空値が $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-5}$ Pa の範囲内である真空雰囲気中にて加熱して接合することを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の活性金属を含むろう材を用いた接合体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性金属を含むロウ材を用いた接合体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、非酸化物セラミック同士または非酸化物セラミックと金属部材との接合構造および接合方法に関するものであり、特に電子部品や構造部品等高い接合強度を要求される非酸化物セラミックの接合体の改良に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、セラミックは電気絶縁性や高温での強度、耐摩耗性等優れた特性を有することから、その特性を利用した電子部品や構造部品の構成部材として各種産業分野で多用されてきた。

【0003】

しかしながら、電子部品や構造部品の構成部材としてのセラミック部材は上述のように優れた特性を有するものの、セラミック自体が脆性材料であり、高硬度であることから、セラミック部材として各種複雑形状への加工が難しく、製造コストが高くなるという欠点があった。

【0004】

そこで、このようなセラミック部材を加工性の優れた金属部材を組み合わせることで複合化すること等により、セラミックの優れた特性を活かした各種用途に適用することが種々行われてきた。

【0005】

一般にセラミックを接合するには、セラミック表面をMo-Mn法で、メタライズ（金属化）し、さらにNiメッキを施したのち、ロウ材でロウ接する方法や、活性金属法及び焼き嵌め法、圧入法、ガラス溶接法等の各種方法が用いられてきた。とりわけMo-Mn法や活性金属法は接合部の高精度な加工処理が不要であり、比較的高い接合強度が得られることから、広く採用されてきた（特許文献1、2、3参照）。

【特許文献1】 特開平4-317473号公報

【特許文献2】 特開平6-1670号公報

【特許文献3】 特開平11-329676号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら前述のMo-Mn法は、アルミナ等に代表される酸化物セラミックには広く採用されているが、非酸化物セラミックへの適用は困難である。

また、活性金属法は非酸化物セラミックの接合方法としては好適であるものの、接合に際しては加熱処理を行わなければならない、接合部材間の熱膨張差が大きいと冷却過程で接合部付近に残留応力が発生し、この残留応力がロウ材中もしくはセラミック表面に働き、接合体の接合強度の低下また加熱処理の条件により接合強度が低下するといった問題があった。

【0007】

本発明は、このような欠点に鑑みて案出されたものであり、非酸化物セラミック同士または非酸化物セラミックと金属部材とを高強度でかつ安定した接合を行うための接合構造および接合方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記に鑑みて本発明は非酸化物セラミック部材同士または非酸化物セラミック部材と金属部材の接合体において、該接合体は液相線温度1200℃以下の金属成分を主成分とし、V、Ti、Zr、Hfの少なくとも1種類以上を活性金属として含有したロウ材を介して接合しており、かつ上記ロウ材と非酸化物セラミック部材との反応層における上記活性

金属の酸化物の割合が5～90原子%の範囲内であることを特徴とする。

【0009】

さらに、上記反応層における活性金属として上記非酸化物以外に窒化物、珪化物、炭化物の少なくとも1種類以上を含むことを特徴とする。

【0010】

さらに、上記ロウ材の主成分がNi系、Au-Ni系、Ag-Cu系、Ag-Cu-In系、Au-Cu系のいずれかであることを特徴とする。

【0011】

さらに、上記非酸化物セラミック部材とロウ材の間の接合界面から深さ0.1 μm の範囲における反応層の活性金属の酸化物の割合が0.5～90原子%の範囲内であることを特徴とする。

【0012】

さらに、上記活性金属の単体または水素化合物を粒径0.5～100 μm の範囲で含有した金属ペーストを塗布し、真空度が $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の範囲内である真空雰囲気中にて加熱して接合することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば接合強度を向上させ、さらに安定した接合体を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の具体的な実施の形態を、図1～3を用いて説明する。

【0015】

図1～3は、窒化珪素を主成分とする円柱状のセラミック4とNi線やFe-Ni-Co合金等からなる金具の金属部材1とを接合したものである。

【0016】

この接合構造は、セラミック4の表面に活性金属元素を含有したロウ材2を塗布して、セラミック4とロウ材2の間に反応層3を形成させ金属部材1と接合したものである。

【0017】

このような接合構造を得るために、活性金属としてVもしくはVの水素化合物を1～30重量%、好ましくは2～10重量%含み、残部がNi粉末からなる混合粉末を有機バインダーにてペースト状に用意し、セラミック4上にスクリーン印刷もしくはディッピング法等により塗布したものを、真空雰囲気中にて約1050℃まで加熱して15分間保持を行った。

【0018】

その結果、セラミック4の表面に反応層3が得られた。金属部材1との間にロウ材層2（例えばAu-Ni系、Ag-Cu系など）を添加し加熱ロウ付けすることによりセラミック4と金属部材1の接合体を得ることが出来る。

【0019】

この際、上記接合体において、真空雰囲気中での焼き付け温度は1200℃以下に抑える必要から、ロウ材層2の主成分である金属成分は液相線温度が1200℃以下でなければならない。金属成分の主成分の液相線温度が1200℃以上の場合には、真空中での高温での加熱処理のため金属成分が蒸発してしまい、安定したロウ付けが出来なくなるという問題が発生する。

【0020】

また反応層3は、活性金属元素の酸化物の割合を5～90%の範囲内とする必要がある。

【0021】

反応層3とセラミック4の接合界面6における活性金属元素のセラミックとの反応にて活性金属元素の酸化物の割合が90%以上の場合には、接合体の接合強度が低く外部から応力が加わった場合に接合界面から剥離するという問題が発生してしまう。

【0022】

また、上記酸化物の割合が5%以下の場合には、活性金属の粉末の処理方法が複雑になり、また真空雰囲気中の加熱処理の条件が複雑になり、また製造コストが非常に高くなるといった問題点がある。

【0023】

またさらに好ましくは上記反応層3の酸化物の割合は5～50%の範囲内にすることにより、より安定した接合状態にすることが出来る。

【0024】

なお活性金属元素の酸化物割合の確認に際しては、ESCA法にて反応層3の活性金属元素の反応状態を確認し、反応物のピーク強度の比率を反応物（説明では酸化物）の割合として示すこととした。

【0025】

ここでセラミック4の表面に塗布したNiと活性金属Vの真空雰囲気中での加熱処理時の挙動については、以下の内容が推定される。

【0026】

セラミック4の表面と接していた反応性の強い活性金属Vが窒化珪素（ Si_3N_4 ）と反応して珪化バナジウム（ V_3Si_5 、 VSi_3 ）および窒化バナジウム（VN）となり、その反応の際に発生したフリーなSiとNi粉末とが反応して低融点の珪化ニッケル（ NiSi など）が生成され、この低融点の珪化ニッケルを液相として上記の反応がさらに進み、結果として活性金属Vはセラミック4の表面に集まり、珪化バナジウムおよび窒化バナジウムからなる緻密な反応層3とその反応層3面上には珪化ニッケルに包まれたNi粒子による金属層5が形成されることが考えられる。

【0027】

この反応は、最初に反応性の強い活性金属のVが窒化珪素と反応して珪化バナジウムおよび窒化バナジウムとなることが必要であり、この反応を十分促進させるためには真空中での熱処理が有効であることがわかった。これは反応性の強い活性金属Vが大気中の酸素と先に反応を行い、その結果窒化珪素と反応をする活性金属のVの量が少なくなり、接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生する。

【0028】

このため反応層3における活性金属元素とセラミックの反応物は窒化物、珪化物、炭化物の少なくとも1種類以上であることが必要である。

【0029】

活性金属元素とセラミックの反応物が窒化物、珪化物、炭化物を含まない場合、前述したように接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生する。

【0030】

また、ロウ材の主成分については、液相線温度を1200℃以下に抑える点からNi系、Au-Ni系、Ag-Cu系、Ag-Cu-In系、Au-Cu系のいずれかをもちいることが好ましい。

【0031】

また、上記接合界面から0.1μmの範囲における反応層の活性金属の酸化物の割合は0.5～90%の範囲内である必要がある。

【0032】

接合界面から0.1μmの範囲における反応層の活性金属の酸化物の割合が90原子%以上の場合には、接合体の接合強度が低く外部から応力が加わった場合に接合界面から剥離するという問題が発生してしまう。

【0033】

また上記酸化物の割合が0.5原子%以下の場合には、活性金属の粉末の処理方法が複雑になり、また真空雰囲気中の加熱処理の条件が複雑になってしまうため製造コストが非常に高くなるという問題点がある。

【0034】

またさらに好ましくは上記反応層の酸化物の割合は0.5～30%の範囲内にすることにより、より安定した接合状態にすることが出来る。

【0035】

また上記接合体の製造方法において、非酸化物セラミックの表面に液相線温度が1200℃以下の金属成分を主成分としたV, Ti, Zr, Hfの少なくとも1種類以上を活性金属として含有した金属ペーストを塗布し、真空雰囲気中にて加熱することによって非酸化物セラミック表面に反応層3を形成し、反応層3を介して接合する接合体の製造方法において、活性金属がV, Ti, Zr, Hfもしくはこれらの水素化合物であり、かつ粒径が0.5～100μmの範囲で行うことにより、安定した接合状態を持ち、かつ接合強度の高い接合体を得ることが出来る。

【0036】

上記活性金属が金属もしくは水素化合物以外の粉末を用いた場合には、活性金属元素が雰囲気中の酸素と先に反応を行い、その結果セラミックと反応をする活性金属元素の量が少なくなり、接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生する。

【0037】

また同様に粒径が0.5μm以下の活性金属の粉末を用いた場合にも、粉末表面の活性度が高いため粉末の表面が酸化するため、セラミックと反応をする活性金属元素の量が少なくなってしまう、結果として接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生する。

【0038】

一方粒径が100μm以上の活性金属の粉末を用いた場合には、活性金属粉末の分散状態が悪く、セラミックとの接合状態にムラが発生し接合強度に影響を与えるため、粒径を0.5～100μmの範囲で行う必要がある。

【0039】

さらに、焼き付け工程においては雰囲気中の真空値が1.33～1.33×10⁻⁵ Paの範囲内であることが必要である。真空値が1.33 Pa以上の状態にて焼き付け工程を行った場合には、雰囲気中の酸素と反応して活性金属元素が酸化してしまい、所望の接合強度が得られないという問題点が発生する。

【0040】

また一方真空値が1.33×10⁻⁵ Pa以下の真空度にて焼き付け工程を行う場合には、製造コストが高くなると同時に、高真空中のためロウ材の成分が蒸発し、ロウ材の組成が崩れるという問題点が発生する。このため焼き付け工程の真空値は1.33～1.33×10⁻⁵ Paの範囲内であることが必要である。

【0041】

またさらに好ましくは焼き付け工程の真空値を1.33×10⁻¹～1.33×10⁻⁴ Paの範囲内にすることにより、さらに安定した接合体を得ることが出来る。

【0042】

さらに、以上の実施形態の説明において、セラミック4は窒化珪素、活性金属元素はバナジウムにてセラミックと金属の接合体について示したが、セラミック4については窒化アルミ、炭化珪素等の非酸化物セラミックまたセラミック同士の接合においても適応でき、活性金属の効果についてはTi, Zr, Hfについても同様に安定した接合体を得ることが出来る。

【実施例1】

【0043】

以下、本発明の実施例を説明する。

【0044】

実施例1として、図1～3に示すようなテストサンプルを作製した。同一形状の窒化珪素を主成分とする円柱状のセラミック4とFe-Ni-Co合金からなる円柱状の金属部

材 1 を準備し、それぞれの接合する端面を # 600 番の砥石で研削仕上げをする。

【0045】

その後、セラミック 4 の接合界面 6 に、粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Ni 粉末を 96 重量%、活性金属として粒径 $1\ \mu\text{m}$ の V, Ti, Zr, Hf の粉末 4 重量%の混合粉末をそれぞれ用意し、前記混合粉末を若干の有機系バインダーと溶媒を用いてペースト状にしたものを $0.2\ \text{mm}$ の厚みに塗布する。

【0046】

乾燥後、得られた金属層 5 上にロウ材 2 を塗布し、金属部材 1 を重ねて固定し、十分乾燥した後真空炉でロウ付けしたものをを用い評価を行った。

【0047】

評価については接合強度の測定及び ESCA にて反応層 3 における活性金属元素の状態の確認を行った。

【0048】

強度の評価方法は各層の垂直方向に引っ張り荷重をかけて剥離が確認されたか否かで判断した。

【0049】

その結果を表 1 にて示す。

【表1】

試料番号 *は本発明の範囲 外		設定条件						効果
		活性金属	活性金属 添加組成	反応層における 活性金属元素の割合 (原子%)	反応層における活性金属元素の反応状 態	粒径 (μm)	真空値 (Pa)	
1	*	なし	—	—	—	—	1.33×10^{-1}	x
2	*	V	V(金属)	95	酸化物	1	1.33×10^{-1}	x
3		V	V(金属)	60	窒化物	1	1.33×10^{-1}	○
4		V	V(金属)	30	酸化物	1	1.33×10^{-3}	◎
5	*	V	VHx(水素化合物)	92	窒化物	1	1.33×10^{-1}	x
6		V	VHx(水素化合物)	58	酸化物	1	1.33×10^{-1}	○
7		V	VHx(水素化合物)	30	窒化物	1	1.33×10^{-3}	◎
8		V	VHx(水素化合物)	2	酸化物	1	1.33×10^{-6}	△
9	*	V	VOx(酸化物)	98	窒化物	1	1.33×10^{-1}	x
10	*	V	VOx(酸化物)	93	酸化物	1	1.33×10^{-1}	x
11		V	VOx(酸化物)	87	窒化物	1	1.33×10^{-3}	○
12		Ti	TiHx(水素化合物)	43	窒化物	1	1.33×10^{-3}	◎
13		Zr	ZrHx(水素化合物)	38	窒化物	1	1.33×10^{-3}	◎
14		Hf	HfHx(水素化合物)	40	酸化物	1	1.33×10^{-3}	◎

◎ — 50N以上
○ — 30N以上
△ — 20N以上
x — 50N未満
30N未満
20N未満

【0050】

表1より明らかなように、反応層3において、活性金属元素の酸化物の割合が5～90

出証特 2004-3109300

原子%の範囲内にある試料 (No 3, 4, 6, 7, 11 ~ 14) においては、接合体の強度が十分ある接合状態の良好な試料が得られた。

【0051】

一方活性金属元素の酸化物の割合が90原子%を越える試料 (No 2, 5, 9, 10) においては、十分な接合強度が得られなかった。

【0052】

また活性金属元素の酸化物の割合が5原子%以下の試料 (No 8) については、粉末の処理及び焼き付け処理において高真空の条件の下で接合しなければならず、製造方法の面にて課題が残った。

【0053】

また活性金属を用いていない試料 (No 1) についても十分な強度が得られなかった。

【実施例2】

【0054】

実施例2としては実施例1と同様に図1~3に示すようなテストサンプルを作製し、評価については接合強度の測定及びE S C Aにて接合界面から深さ0.1 μ mの範囲における反応層3の活性金属元素の状態の確認を行った。

【0055】

その結果を表2にて示す。

【表 2】

試料番号 *は本発明の範囲 外	設定条件					効果			
	活性金属	活性金属 添加組成	接合界面より深 さ0.1 μ mにお ける活性金属元 素の酸化物の割合 (原子%)	反応層における活性金属元素の反応状態			粒径 (μ m)	真空値 (Pa)	接合強度
15	V	V(金属)	92	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	○
16	V	V(金属)	40	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	◎
17	V	V(金属)	10	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-3}	◎
18	V	VH _x (水素化合物)	92	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	○
19	V	VH _x (水素化合物)	30	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	◎
20	V	VH _x (水素化合物)	13	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-3}	◎
21	V	VH _x (水素化合物)	0.2	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-6}	◎
22	V	VO _x (酸化物)	94	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	◎
23	V	VO _x (酸化物)	91	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	◎
24	V	VO _x (酸化物)	60	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-3}	○

◎ — 50N以上
 ○ — 30N以上
 △ — 20N以上
 × — 20N未満
 ◎ — 50N未満
 ○ — 30N未満
 △ — 20N未満

表 2 より明らかなように、反応層 3 において、活性金属元素の酸化物の割合が 0.5 ～ 90 原子% の範囲内にある試料 (No 16, 17, 19 ～ 21, 24) においては、接合体の強度が十分ある接合状態の良好な試料が得られた。

【0057】

一方活性金属元素の酸化物の割合が 90 原子% を越える試料 (No 15, 18, 22, 23) においては、やや強度が低いが実使用上問題ない範囲である。

【0058】

また活性金属元素の酸化物の割合が 0.5 原子% 以下の試料 (No 21) については、粉末の処理及び焼き付け処理において高真空の条件の下で接合しなければならない。

【実施例 3】

【0059】

実施例 3 としては実施例 1 と同様に図 1 ～ 3 に示すようなテストサンプルを活性金属元素の反応状態および粒径を変更したものにて作製し評価を行った。評価については接合強度の測定及び E S C A にて接合界面における反応層の活性金属元素の状態および E P M A にて接合面での活性金属元素の分布の状態の確認を行った。

【0060】

その結果を表 3 にて示す。

【表 3】

試料番号 *は本発明の範囲 外	設定条件							効果				
	活性金属	活性金属 添加組成	反応層における 活性金属元素の 酸化物の割合 (原子%)	反応層における活性金属元素の反応状態			粒径(μm)		真空値(Pa)	ロウ材	ロウ付け温度	接合強度
				酸化物	窒化物	珪化物						
25	V	V(金属)	60	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
26	V	V(金属)	58	酸化物	窒化物	珪化物	5	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
27	V	V(金属)	56	酸化物	窒化物	珪化物	10	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
28	*	VH _x (水素化合物)	94	酸化物	窒化物	珪化物	0.1	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	
29	*	VH _x (水素化合物)	94	酸化物	窒化物	珪化物	0.2	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	
30	*	VH _x (水素化合物)	92	酸化物	窒化物	珪化物	0.3	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	
31	V	VH _x (水素化合物)	73	酸化物	窒化物	珪化物	0.5	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
32	V	VH _x (水素化合物)	58	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
33	V	VH _x (水素化合物)	57	酸化物	窒化物	珪化物	5	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
34	V	VH _x (水素化合物)	57	酸化物	窒化物	珪化物	10	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
35	V	VH _x (水素化合物)	58	酸化物	窒化物	珪化物	20	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
36	V	VH _x (水素化合物)	55	酸化物	窒化物	珪化物	50	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	○	
37	V	VH _x (水素化合物)	54	酸化物	窒化物	珪化物	100	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	△	
38	V	VH _x (水素化合物)	50	酸化物	窒化物	珪化物	200	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	△	
39	V	VH _x (水素化合物)	46	酸化物	窒化物	珪化物	500	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	△	
40	V	VH _x (水素化合物)	58	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	Pd-Ni	1300	△	
41	*	VO _x (酸化物)	93	酸化物	窒化物	珪化物	1	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	
42	*	VO _x (酸化物)	94	酸化物	窒化物	珪化物	5	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	
43	*	VO _x (酸化物)	94	酸化物	窒化物	珪化物	10	1.33×10^{-1}	Ag-Cu	1000	x	

◎ — 50N以上
 ○ — 30N以上 50N未満
 △ — 20N以上 30N未満
 x — 20N未満

活性金属がV, Ti, Zr, Hfもしくはこれらの水素化合物であり、かつ粒径が0.5~100 μm の範囲を用いた試料 (No 25~27, 31~40) においては、安定した接合状態を持ち、かつ接合強度の高いセラミック接合体を得ることが出来た。

【0062】

上記活性金属が金属もしくは水素化合物以外の粉末を用いた試料 (No 41~43) では、接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生した。

【0063】

また同様に粒径が0.5 μm 以下の活性金属の粉末を用いた試料 (No 28, 29, 30) では、同様に接合強度が不安定になり、十分な接合強度が得られないという問題点が発生した。

【0064】

一方粒径が100 μm 以上の活性金属の粉末を用いた試料 (No 38, 39) では、活性金属粉末の分散状態が悪く、セラミック40との接合状態にムラが発生し、接合強度に影響が発生した。

【0065】

またろう付け温度が1200℃以上にて作製した試料 (No 40) においても、真空高温状態のためろう材の成分が蒸発し、ろう材の組成が崩れ、安定した接合状態が得られないという問題点が発生した。

【実施例4】

【0066】

実施例4としては実施例1と同様に図1~3に示すようなテストサンプルを焼き付け工程での真空度を変更し試料を作製、その後評価を行った。評価については接合強度の測定及びESCAにて反応層3の活性金属元素の状態およびEPMAにて接合面での活性金属元素の分布の状態の確認を行った。

【0067】

その結果を表4にて示す。

【表 4】

試料番号 *は本発明の範囲外	設定条件						効果
	活性金属	活性金属 添加組成	反応層における 活性金属元素の 酸化物の割合 (原子%)	反応層における活性金属元素の反応状態	粒径 (μm)	真空値 (Pa)	
44	V	VH _x (水素化合物)	94	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33×10^{-1}	×
45	V	VH _x (水素化合物)	94	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33	○
46	V	VH _x (水素化合物)	58	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33×10^{-1}	○
47	V	VH _x (水素化合物)	30	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33×10^{-3}	○
48	V	VH _x (水素化合物)	10	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33×10^{-5}	○
49	V	VH _x (水素化合物)	2	酸化物 窒化物 珪化物	1	1.33×10^{-6}	△

◎ — 50N以上
○ — 30N以上
△ — 20N以上
× — 50N未満
○ — 30N未満
△ — 20N未満

【0068】

焼き付け工程においては雰囲気中の真空値が $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-5}$ Pa の範囲内にて作製した試料 (No 46 ~ 48) においては安定した接合状態を持ち、かつ接合強

度の高いセラミック接合体を得ることが出来た。真空値が 1.33 Pa 以上の状態にて焼き付け工程を行った試料（No 44）においては、雰囲気中の酸素と反応して活性金属元素が酸化してしまい、所望の接合強度が得られないという問題点が発生した。

【0069】

また一方真空値が $1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 未満の真空値にて焼き付け工程を行った試料（No 49）においては、製造コストが高くなると同時に、高真空中のためロウ材の成分が蒸発し、ロウ材の組成が崩れ、安定した接合状態が得られないという問題点が発生した。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明の非酸化物セラミックと金属の接合体の接合部断面構造を示した断面図である。

【図2】本発明の実施例1のテストサンプルを示した斜視分解図である。

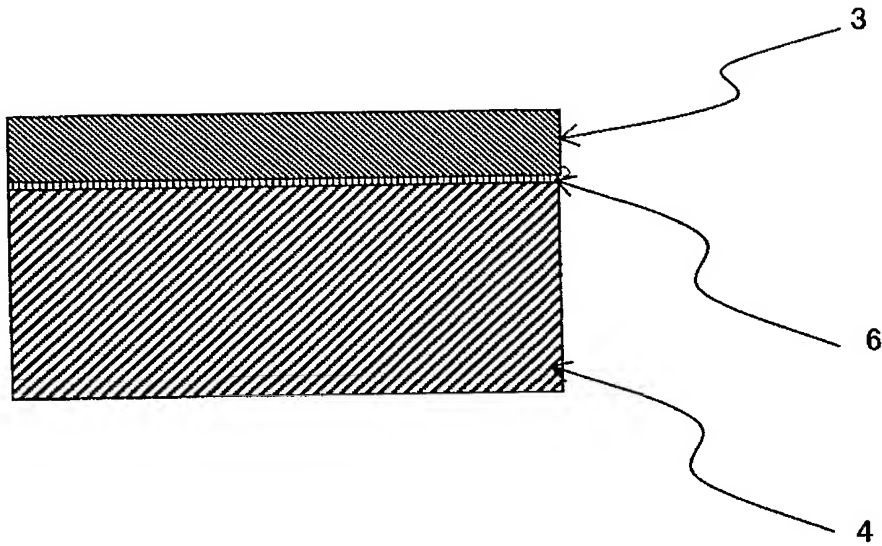
【図3】本発明の実施例1のテストサンプルの接合後の接合部断面の拡大図である。

【符号の説明】

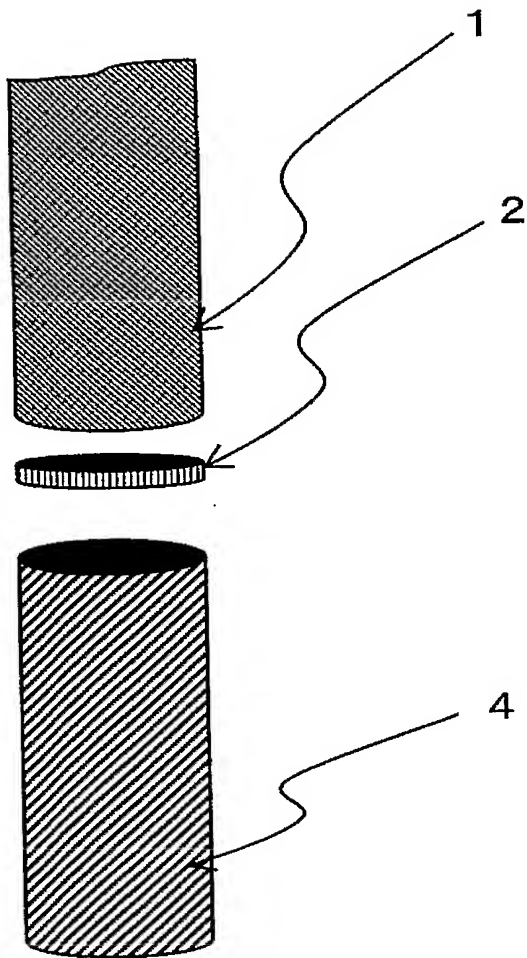
【0071】

- 1：金属部材
- 2：ロウ材
- 3：反応層
- 4：セラミック
- 5：金属層
- 6：接合界面

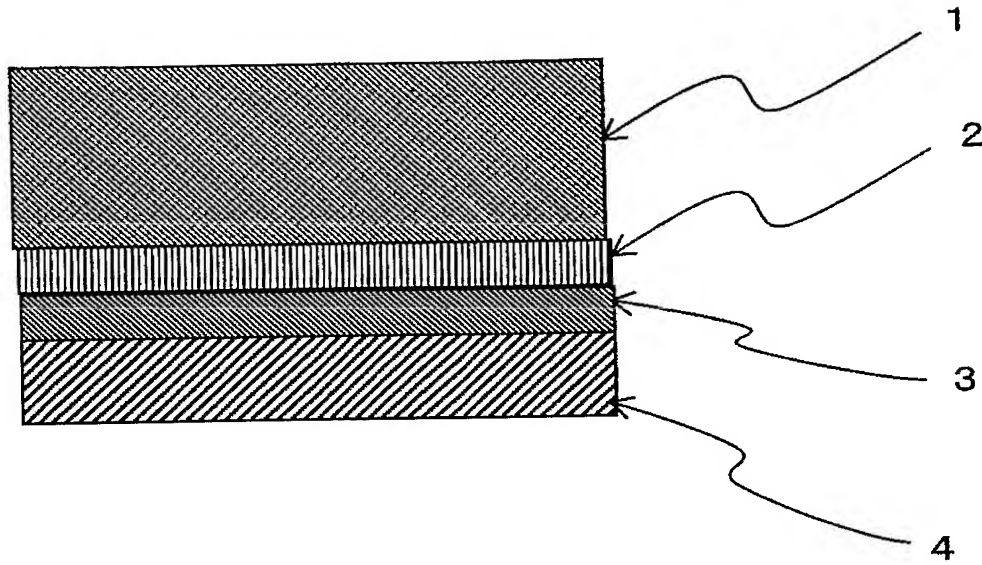
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非酸化物セラミック同士または非酸化物セラミックと金属部材とを活性金属を用い接合を行う場合、高強度でかつ安定した接合体を得ることが出来なかった。

【解決手段】 非酸化物セラミック部材同士または非酸化物セラミック部材と金属部材の接合体において、該接合体は液相線温度 1 2 0 0 ℃以下の金属成分を主成分とし、V, T i, Z r, H f の少なくとも 1 種類以上を活性金属として含有したろう材を介して接合しており、かつ上記ろう材と非酸化物セラミック部材との反応層における上記活性金属の酸化物の割合が 5 ～ 9 0 原子%の範囲内であることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 1 9 8 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名

京セラ株式会社